

無機化学

2011年4月～2011年8月

第5回 5月18日

並進運動:箱の中の粒子・トンネル現象

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

准教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:アトキンス物理化学(第8版)、東京化学同人

主に8・9章を解説するとともに10章・11章・12章を概要する

1

5月11日, 学生番号, 氏名

279

(1) 自習問題8・10

長さが $2a_0$ の一次元領域における電子の速さの不確かさの下限を示せ. 簡単のために, m , h , ボーア半径 a_0 を次の値とする.

プランク定数 $h = 1.00 \times 10^{-34} \text{ Js} = 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}$

電子の質量 $m = 1.00 \times 10^{-30} \text{ kg}$

ボーア半径 $a_0 = 5.00 \times 10^{-11} \text{ m}$.

1J = 1Nm (1ニュートンの力で, ある物体を1m動かすのに必要な仕事)

= 1 kgms⁻²m (1Nは1kgの物体に1ms⁻²の加速度を与える力)

= 1 kgm²s⁻²

電卓があれば, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ Js} = 6.63 \times 10^{-34} \text{ kgm}^2\text{s}^{-1}$,

$m = 9.10 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $a_0 = 52.9 \text{ pm} = 5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$ として計算せよ.

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案など.

2

[解答例]

求める速さの不確かさを Δv とする. $\Delta x \cdot \Delta p \geq (1/2)\hbar$ であり, 下限は等号の場合である. したがって, $\Delta x \cdot \Delta p = (1/2)\hbar$ となる. ここで, $\Delta p = m \Delta v$ であるから,

$$m \Delta x \cdot \Delta v = \hbar / 2$$

よって,

$$\Delta v = \hbar / 2m \Delta x$$

$$\Delta v = \hbar / 2m \Delta x$$

$$= 6.63 \times 10^{-34} \text{kgm}^2\text{s}^{-1} / 2 \times 9.10 \times 10^{-31} \text{kg} \times 2 \times 5.29 \times 10^{-11} \text{m} \times 6.28$$

$$= 5.48 \times 10^5 \text{ms}^{-1} = 548 \text{kms}^{-1}$$

$$\left[\begin{aligned} &= 1.00 \times 10^{-34} \text{kgm}^2\text{s}^{-1} / 2 \times 1.00 \times 10^{-30} \text{kg} \times 2 \times 5.00 \times 10^{-11} \text{m} \\ &= 5.00 \times 10^5 \text{ms}^{-1} = 500 \text{kms}^{-1} \end{aligned} \right]$$

授業内容

- 1回 元素と周期表・量子力学の起源
- 2回 波と粒子の二重性・シュレディンガー方程式
- 3回 波動関数のボルの解釈・不確定性原理
- 4回 **並進運動: 箱の中の粒子・トンネル現象**
- 5回 振動運動: 調和振動子・回転運動: 球面調和関数
- 6回 角運動量とスピン・水素原子の構造と原子スペクトル
- 7回 多電子原子の構造・典型元素と遷移元素
- 8回 原子価結合法と分子軌道法
- 9回 種々の化学結合: イオン結合・共有結合・水素結合など
- 10回 分子の対称性
- 11回 結晶構造
- 12回 非金属元素の化学
- 13回 典型元素の化学
- 14回 遷移元素の化学
- 15回 遷移金属錯体の構造・電子構造・分光特性

量子力学においては、

(1) 系の状態はその系の波動関数 Ψ によって完全に規定される

(2) 量子力学的演算子は古典力学の物理量を表す;

全エネルギーの量子力学的演算子はハミルトニアン \mathcal{H} である.

(3) 観測量は量子力学的演算子の固有値でなければならない;

ハミルトニアン \mathcal{H} の固有値方程式は、シュレディンガー方程式

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi \text{ と呼ばれる。}$$

(4) 量子力学的演算子の固有関数は直交する

(5) 交換しない量子力学的演算子に対応した物理量は、任意の精度で同時に測定できない(ハイゼンベルグの不確定性原理); 例えば、位置と運動量

5

量子力学において任意の物理量を求める手順

①問題とする系のポテンシャルエネルギー V を導く.

系のハミルトニアン \mathcal{H} を書くことができる.

②シュレディンガー方程式 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ を解く.

固有値である全エネルギー E を求めることができる.

③ E をシュレディンガー方程式に代入して ψ を求める.

固有関数である波動関数 ψ を求めることができる.

④任意の物理量 Ω に対応する量子力学的演算子, Ω , を波動関数 ψ に作用させ, 固有値方程式 $\Omega\psi = \omega\psi$ を解く.

任意の物理量を固有値 ω として計算で求めることができる.

$$V \rightarrow \mathcal{H} \rightarrow E \rightarrow \psi \rightarrow \Omega \rightarrow \omega$$

6

量子力学によると,

(1)運動量を測定するときは, 1回の観測では, 重ね合わせに寄与している Ψ_k に対応する固有値の1つが観測される.

$$\Psi = c_1\Psi_1 + c_2\Psi_2 + \dots = \sum c_k\Psi_k$$

(2)一連の観測で, ある特定の固有値が測定にかかる確率は, 1次結合の中の対応する係数の絶対値の2乗 ($|c_k|^2$) に比例する.

(3)多数の観測の平均値は, 問題にしているオブザーバブル(物理量)に対応する演算子 $\hat{\Omega}$ の期待値 $\langle \Omega \rangle$ で与えられる.

ある演算子の期待値は, 次のように定義される.

$$\langle \Omega \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$$

期待値は,ある性質を多数回観測したときの加重平均である.

ハイゼンベルクの不確定性原理

ある粒子の運動量と位置の両方を同時に、任意の精度で決定することは不可能である。

この結果を定量的に書けば、

$$\Delta p \Delta q \geq \frac{1}{2} \hbar$$

である。この式で Δp は q という軸に平行な直線運動量の“不確かさ”で、 Δq はその軸に沿った位置の不確かさである。

□17 演算子の期待値は $\langle \hat{\Omega} \rangle = \int \Psi^* \hat{\Omega} \Psi d\tau$ である.

□19 ハイゼンベルクの不確定性は、粒子の運動量と位置の両方を、同時に、任意の精度で指定することは不可能である. と主張する. ; $\Delta p \Delta q \geq (1/2)\hbar$

□20 二つの演算子は

$$[\hat{\Omega}_1, \hat{\Omega}_2] = \hat{\Omega}_1 \hat{\Omega}_2 - \hat{\Omega}_2 \hat{\Omega}_1 = 0$$

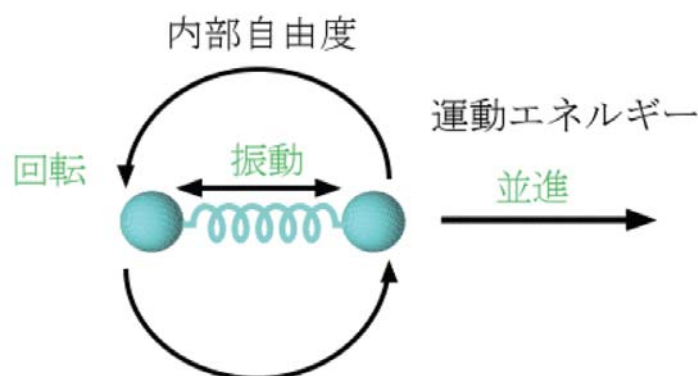
のとき可換である.

□21 相補的なオブザーバブルは、非可換な二つの演算子に対応するオブザーバブルである.

9章 量子論:手法と応用

量子力学にしたがって系の性質を見出すためには、その目的にかなったシュレディンガー方程式を解く必要がある。

12章では、「並進」、「振動」、「回転」を量子力学的に取り扱うことによって、波動関数とそのエネルギーを導く。この過程で自然に量子化が現れてくる。



○並進運動

1次元の自由運動のシュレディンガー方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

(自由運動とはポテンシャルエネルギーがゼロの運動であることをいう)

あるいは、簡潔に表現すると、 $\mathcal{H}\psi = E\psi$ である。

ここで、 $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2}$ である。

そして、一般解は

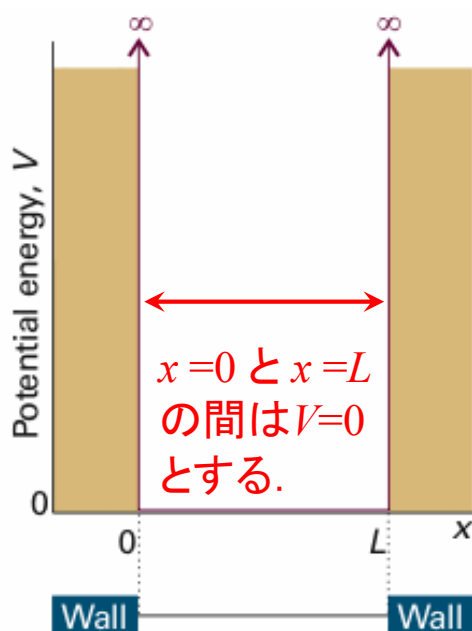
$$\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$$

$$E = \frac{k^2\hbar^2}{2m}$$

である。

9・1 箱の中の粒子(a particle in a box)

図9・1のようなポテンシャルにしたがう自由粒子、すなわち1次元の箱の中の粒子の問題を量子力学的に取り扱う。



質量 m の粒子は、 $x=0$ と $x=L$ にある2つの無限の高さを持つ壁の間に閉じ込められている。簡単のために、この間のポテンシャルエネルギーはゼロとする。

図9・1 通り抜けることができない壁のある、1次元領域にある粒子。 $x=0$ と $x=L$ の間でポテンシャルエネルギーはゼロとする。

「箱の中の粒子」の問題は何の役に立つのか？

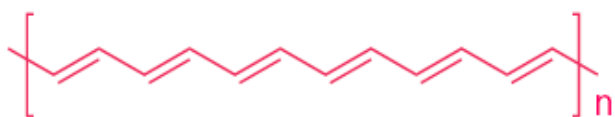
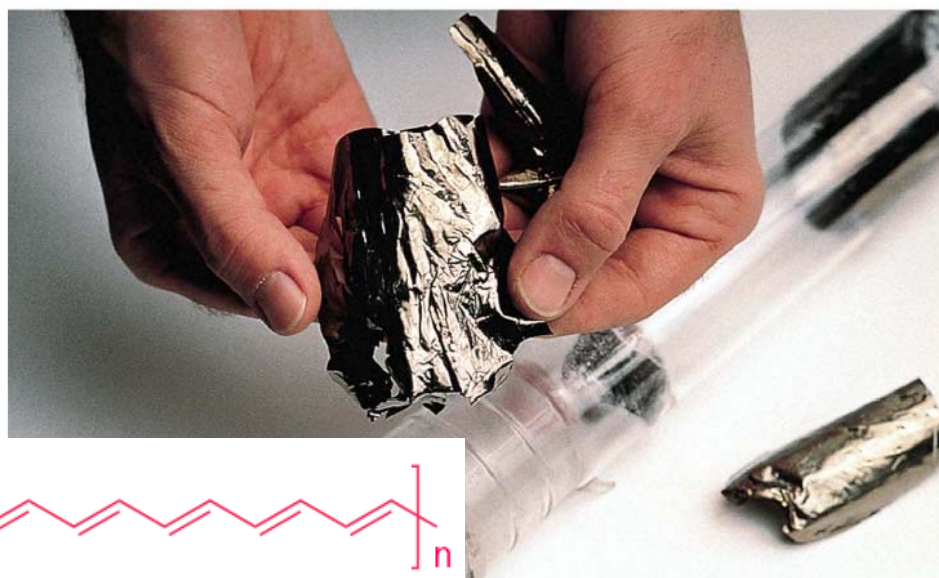
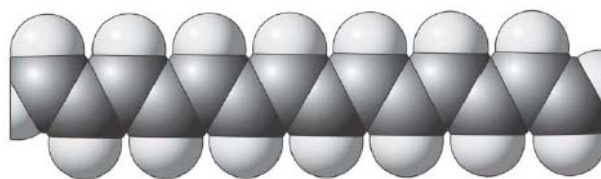


二重結合と単結合が交互に連なったポリエンでは、炭素原子の数が増えると、光の吸収極大が長波長側にずれてくる。炭素鎖が長くなると、青、緑、赤色の可視光を吸収するので色が着いて見える。炭素鎖が非常に長くなると可視光を全て反射するので金属光沢を持つようになる。これが、2000年にノーベル化学賞を受けた白川英樹博士が発見したポリアセチレン $(CH)_x$ である。

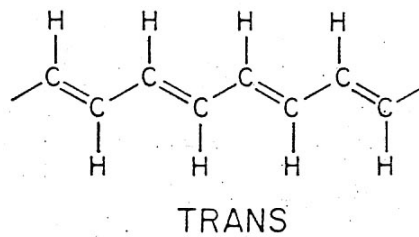
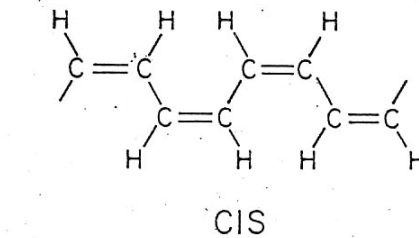
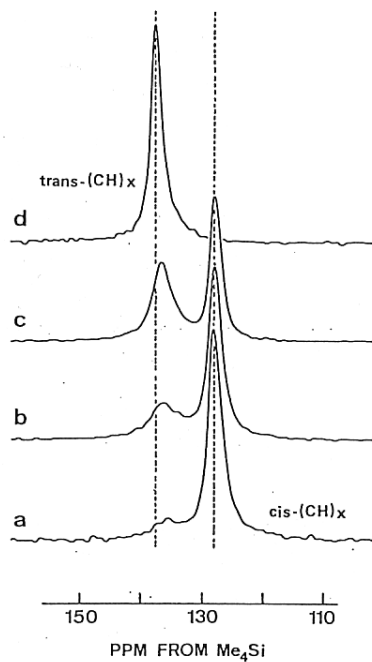
着色して見える物質は、ポリエンのように π 共役系が分子内に広がった構造を持っており、構造と物性との関係を調べることは、「箱の中の粒子」の問題の応用である。

13

有機物導電体：ポリアセチレン $(CH)_x$



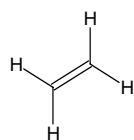
14



Cis- and trans-polyacetylene (CH)_x

15.0 MHz ¹³C CPMAS spectra of partially isomerized (CH)_x: (a) and (d) are the spectra of nearly pure cis-(CH)_x and trans-(CH)_x, respectively; (b) and (c) are the spectra of (CH)_x of initially high cis content thermally treated for 10 and 40 min, respectively, at 120°C in a vacuum.

寺尾武彦・前田史郎・山辺時雄・赤木一夫・白川英樹
Chem. Phys. Lett., 103, 347(1984)

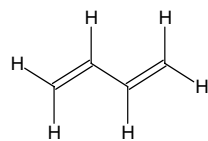


エチレン

π 共役系の長さ
 (C-C結合の数) 最大吸収波長
 (実測値)

1

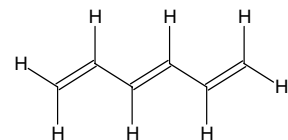
162nm



1,3-ブタジエン

3

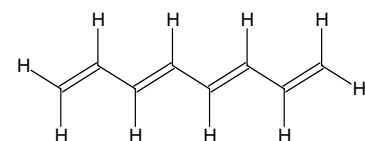
217nm



1,3,5-ヘキサトリエン

5

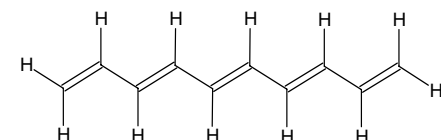
266nm



1,3,5,7-オクタテトラエン

7

304nm



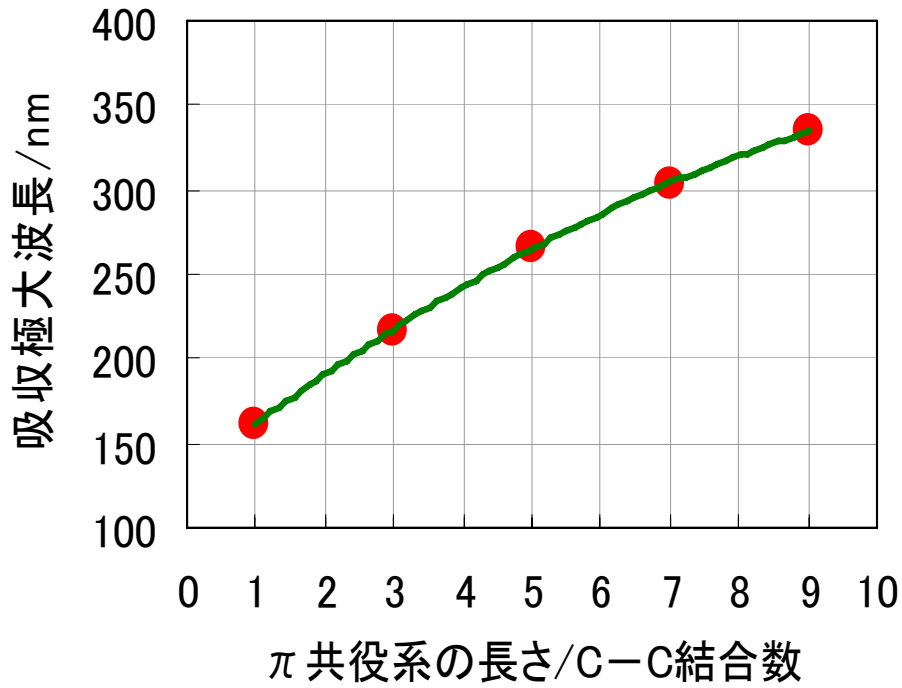
1,3,5,7,9-デカペンタエン

9

334nm

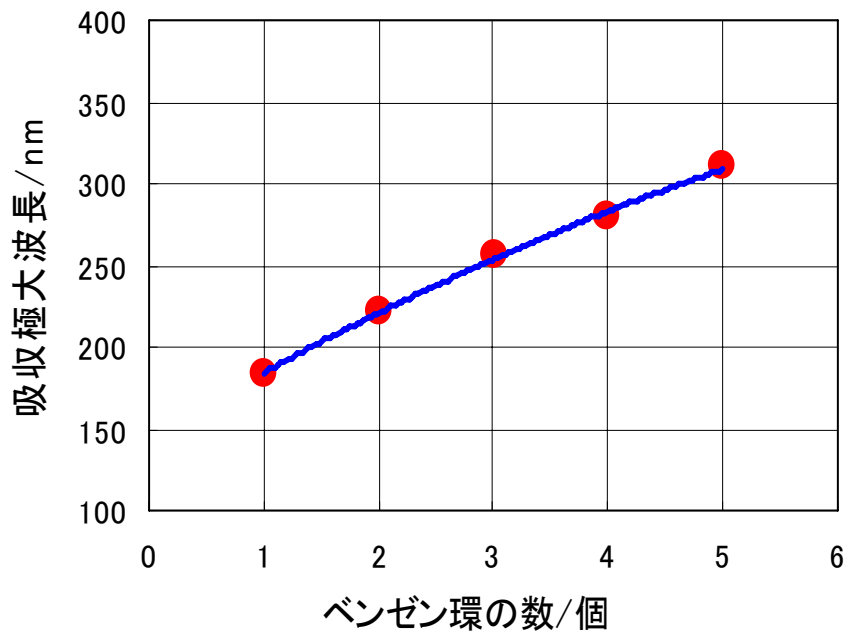


π 共役系の長さ と 吸収極大波長の関係



		π 共役系の長さ (ベンゼン環の数)	最大吸収波長 (実測値)
ベンゼン	<chem>c1ccccc1</chem>	1	184nm
ナフタレン	<chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	2	221nm
アントラセン	<chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem>	3	256nm
ナフタセン	<chem>c1ccc2cc3cc4ccccc4cc3cc2c1</chem>	4	280nm
ペンタセン	<chem>c1ccc2cc3cc4cc5ccccc5cc4cc3cc2c1</chem>	5	310nm
ピレン	<chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32</chem>		240nm

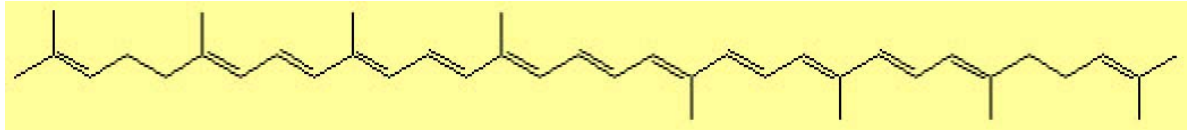
ベンゼン環の数と吸収極大波長の関係



トマトはどうして赤く見えるの？



赤いトマトにはカロチノイド系色素のリコピンが含まれていて、赤く見えます。

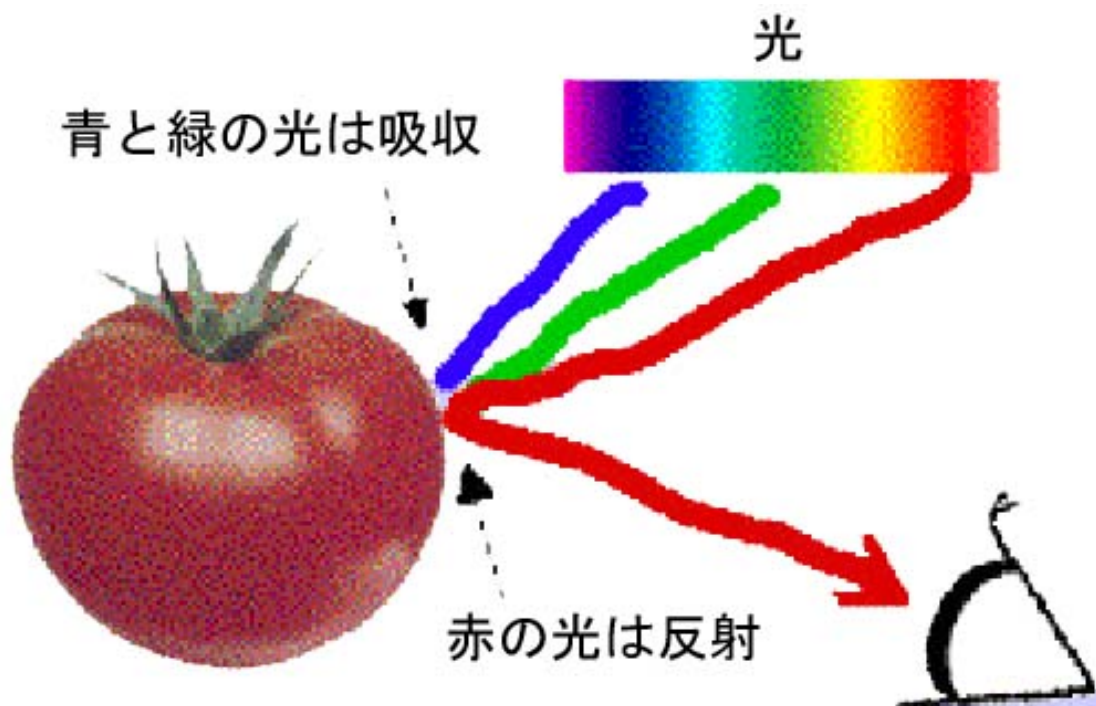


リコピン

カロチノイドは二重結合が連なったポリエン構造をしています。

- ①ポリエンが長くなると青い光を吸収して、赤と緑の光を反射しますので、黄色に見えます。
- ②ポリエンがさらに長くなってリコピンのようになると、青と緑の光を吸収して、赤い光だけを反射するようになり、赤く見えます。

21



22

○シュレディンガー方程式

壁の間の領域でポテンシャルエネルギーはゼロであるので、シュレディンガー方程式は「自由粒子」のものと同じになり、一般解も同じである。

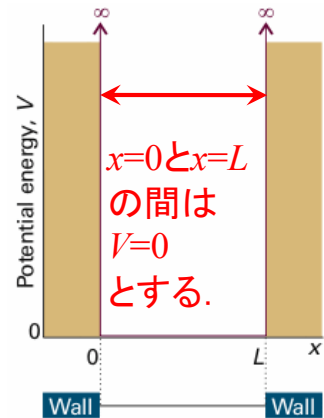
シュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} = E\Psi$$

一般解

$$\Psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx,$$

$$E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$



$$\begin{aligned} \Psi_k(x) &= A e^{ikx} + B e^{-ikx} = A(\cos kx + i \sin kx) + B(\cos kx - i \sin kx) \\ &= (A+B) \cos kx + (A-B)i \sin kx = C \sin kx + D \cos kx \end{aligned}$$

23

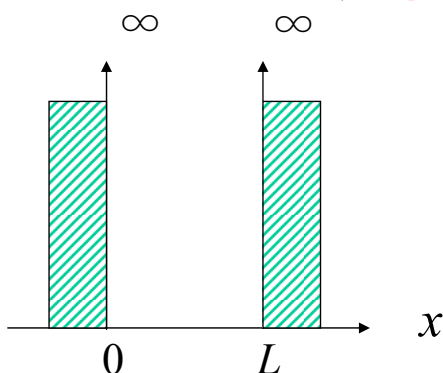
(a) 許される解

○自由粒子 E_k のあらゆる値が許される。

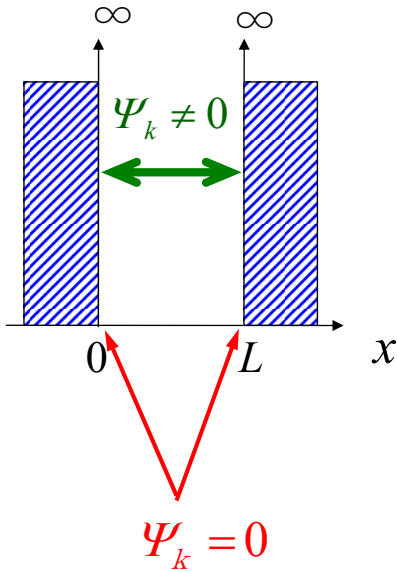
古典力学の結果と一致する。

○束縛粒子 粒子がある領域に閉じ込められているときは、一定の境界条件を満たす波動関数しか許されない。 E_k がとり得る値が不連続になる

(量子化される)。



24



$$\begin{cases} x < 0, & x > L & \text{で } V = \infty \\ 0 \leq x \leq L & & \text{で } V = 0 \end{cases}$$

とする。

$x < 0, x > L$ の領域では $\Psi = 0$

境界条件

$$\begin{cases} \Psi_k(0) = 0 \\ \Psi_k(L) = 0 \end{cases}$$

一般解

$$\Psi_k(x) = C \sin kx + D \cos kx, \quad E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$$

$\Psi_k^{(1)}(x) = D \cos kx$ は $\Psi_k^{(1)}(0) \neq 0$ であるから除外される。

$\Psi_k^{(2)}(x) = C \sin kx$ は $kL = n\pi, n = 1, 2, \dots$ のとき、

$\Psi_k^{(2)}(0) = \Psi_k^{(2)}(L) = 0$ であり

境界条件を満たす。

したがって、解は

$$\Psi_n(x) = C \sin \frac{n\pi x}{L}, \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{k^2 \hbar^2}{2m} = \left(\frac{n\pi}{L} \right)^2 \frac{\hbar^2}{2m} = \frac{n^2 \hbar^2}{8mL^2}$$

$$\begin{aligned} kL &= n\pi \\ \therefore k &= \frac{n\pi}{L} \end{aligned}$$

(b)規格化

規格化条件 $\int_0^L \Psi^2 dx = 1$

$$\int_0^L \Psi_n^2(x) dx = C^2 \int_0^L \sin^2 \frac{n\pi x}{L} dx = \frac{C^2 L}{2}$$

したがって、

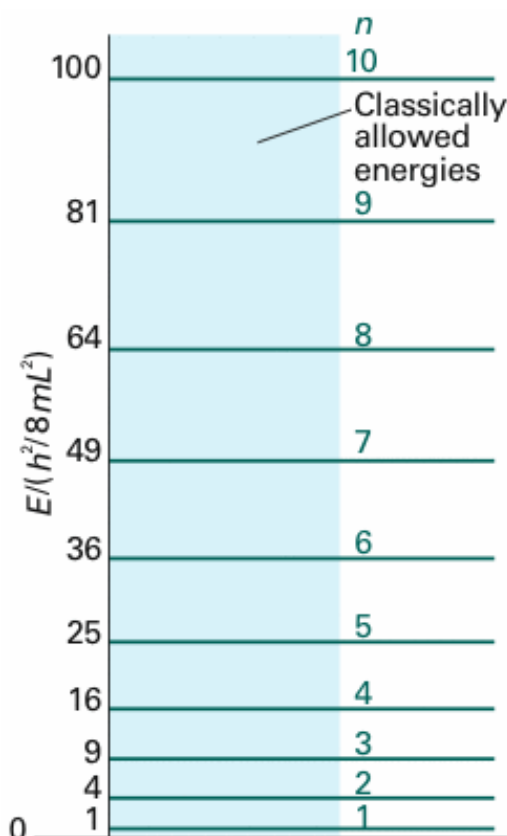
$$C = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2}$$

◎ $0 < x < L$ の領域に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

27



◎ $0 < x < L$ の領域に閉じ込められた粒子の波動関数とエネルギー

$$\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right), \quad n = 1, 2, \dots$$

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

図9・2 箱の中の粒子に対して許されるエネルギー準位. エネルギー準位が n^2 の形で増加するから, 準位間隔が量子数の増加とともに増加することに注意せよ.

28

(c) 解の性質

波動関数 ψ_n は、

(1) 定在波である。 → 量子化

(2) $n-1$ 個の節(node)を持つ

(3) ゼロ点エネルギー $E_1 = \frac{h^2}{8mL^2}$ を持つ

(粒子のとり得る最低エネルギーはゼロではない)

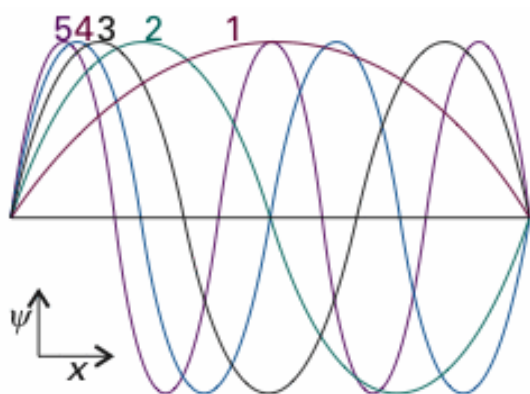


図9・3 箱の中の粒子の最初の5つの規格化した波動関数の例。各波動関数は定在波である。

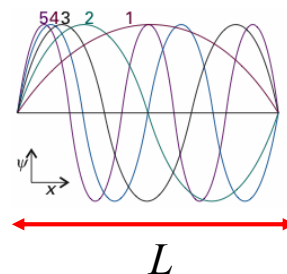
根拠9・1 箱の中の粒子のエネルギーの導出

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から、箱の中の粒子のエネルギーを求めよ。

[解法] 箱にちょうどあてはまるには、距離 L が半波長の n 倍でなければならない。

$$L = n \times \frac{1}{2} \lambda \quad n = 1, 2, \dots$$

$$\lambda = \frac{2L}{n} \quad n = 1, 2, \dots$$



波長 λ と運動量 p の間にはド・ブローイの関係式が成り立つ。

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{nh}{2L}$$

したがって、許されるエネルギーは

$$E_n = \frac{p^2}{2m} = \frac{n^2 h^2}{4L^2} \frac{1}{2m} = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

(d)直交性

量子力学では、異なるエネルギーに対応する波動関数は直交する(オブザーバブルはエルミート演算子で表すことができる。エルミート演算子の異なる固有値に対応する固有関数は互いに直交している)。2つの波動関数の積の積分がゼロになるとき、この2つの波動関数は直交しているという。

$$\text{(直交条件)} \quad \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0$$

ここで、 Ψ_n と $\Psi_{n'}$ は異なるエネルギーに対応する波動関数である。

補遺9・1 ディラックの表記法

直交条件のブラケット表示(ディラック表示)

$$\int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0 \quad \Rightarrow \quad \langle n | n' \rangle$$

ブラ $\langle n |$ 波動関数 Ψ_n の複素共役 Ψ_n^*

ケット $|n'\rangle$ 波動関数 $\Psi_{n'}$

ブラケット $\langle n | n' \rangle = \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 0$

○ブラケット表記による規格化条件

$$\langle n | n' \rangle = 1 \quad \Rightarrow \quad \int \Psi_n^* \Psi_{n'} d\tau = 1$$

○ブラケット表記による直交規格化条件

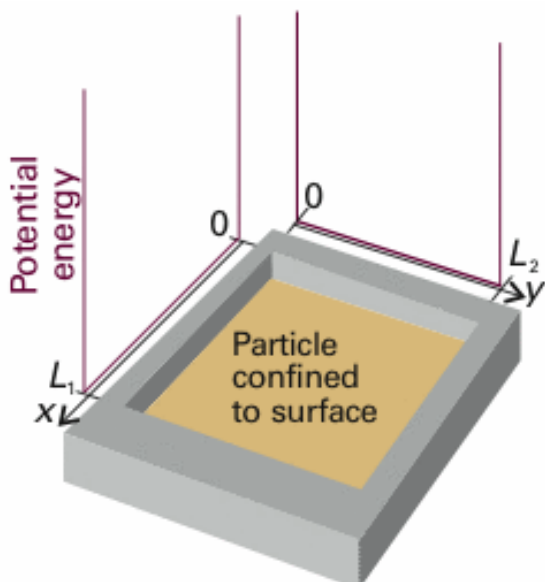
$$\langle n | n' \rangle = \delta_{nn'}$$

ここで、 $\delta_{nn'}$ はクロネッカーのデルタ記号である。

$$\delta_{nn'} = \begin{cases} 0 & n \neq n' \\ 1 & n = n' \end{cases}$$

9・2 二次元および多次元における運動

箱の中の粒子の二次元版を考える。粒子が二次元平面内の、 $0 < x < L_1$ および $0 < y < L_2$ の領域に閉じ込められている。この領域内ではポテンシャルエネルギーはゼロ、それ以外は ∞ である。



波動関数は x と y の関数でありシュレディンガー方程式は次式となる。

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E \Psi$$

9.6 二次元の四角い井戸。粒子は貫入できない壁で仕切られた面内に閉じ込められている。

○二次元における運動のシュレディンガー方程式

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = E \Psi$$

(a)変数の分離

変数分離できる理由は(根拠9・3)に示されている。

$$\Psi(x, y) = X(x)Y(y)$$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_X X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_Y Y, \quad E = E_X + E_Y.$$

$$X_{n_1}(x) = \left(\frac{2}{L_1} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1} \right), \quad Y_{n_2}(x) = \left(\frac{2}{L_2} \right)^{1/2} \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2} \right).$$

波動関数

$$\Psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{(L_1 L_2)^{1/2}} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L_1} \right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L_2} \right),$$

$$0 \leq x \leq L_1, 0 \leq y \leq L_2,$$

エネルギー

$$E_{n_1 n_2} = \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right) \frac{\hbar^2}{8m}.$$

根拠9・3 二次元の箱の中の粒子への変数分離法の応用

波動関数が2つの関数 X , Y の積に分割できることを示す第一段階として, 次のように書けることに注目する.

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial x^2} = Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \quad \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\partial^2 XY}{\partial y^2} = X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2}$$

そうすると, 式(9・10)は

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} \right) = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(Y \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + X \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} \right) = EXY$$

となる. 両辺を XY で割り, 得られた式を整理すれば, 次の式が得られる.

$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

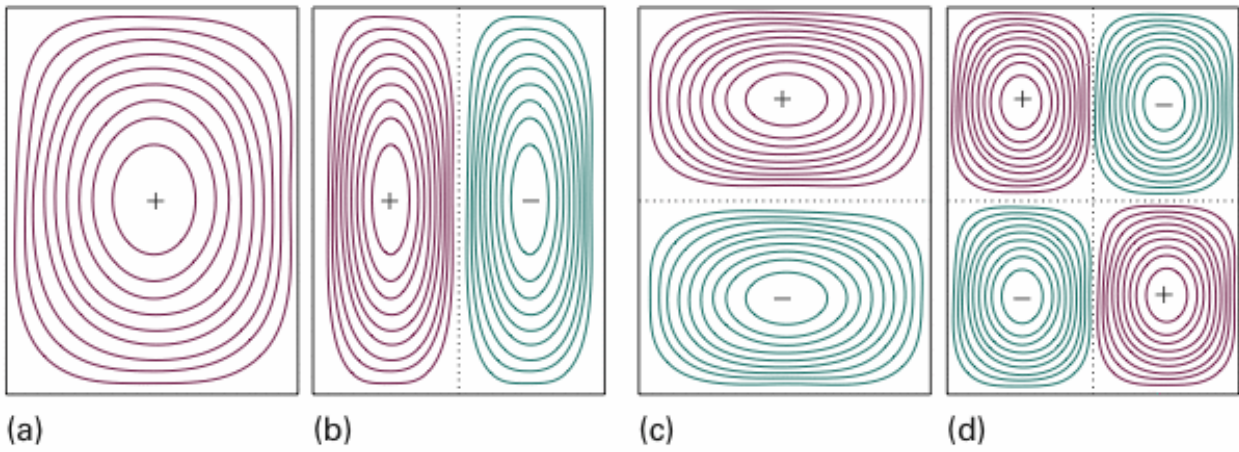
$$\frac{1}{X} \frac{\partial^2 X}{\partial x^2} + \frac{1}{Y} \frac{\partial^2 Y}{\partial y^2} = -\frac{2mE}{\hbar^2}$$

左辺の第1項は x だけの関数, 第2項は y だけの関数であるが, 右辺は定数である. 任意の x, y について, この等式が成り立つためには, 左辺の第1項, 第2項ともに定数でなければならない. 前者を $-2mE_x/\hbar^2$, 後者を $-2mE_y/\hbar^2$, $E_x + E_y = E$ とすれば次式となる.

$$\frac{1}{X} \frac{d^2 X}{dx^2} = -\frac{2mE_x}{\hbar^2} \quad \frac{1}{Y} \frac{d^2 Y}{dy^2} = -\frac{2mE_y}{\hbar^2}$$

これらを書き換えれば, (9・11)式の2つの常微分方程式, つまり変数が1つの微分方程式になる.

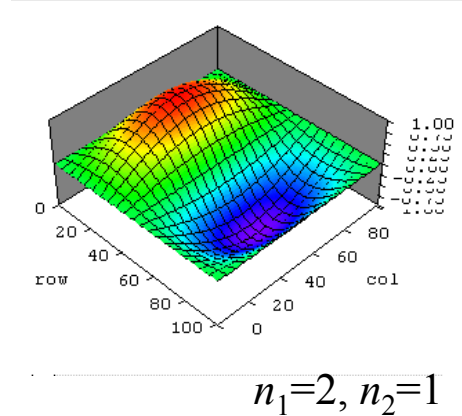
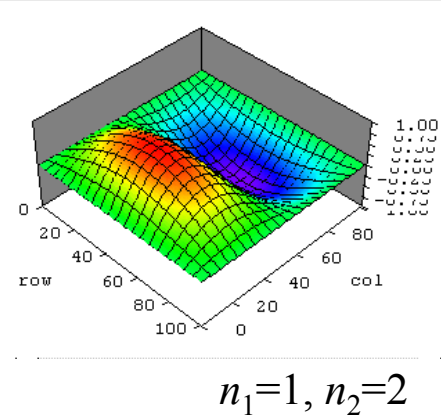
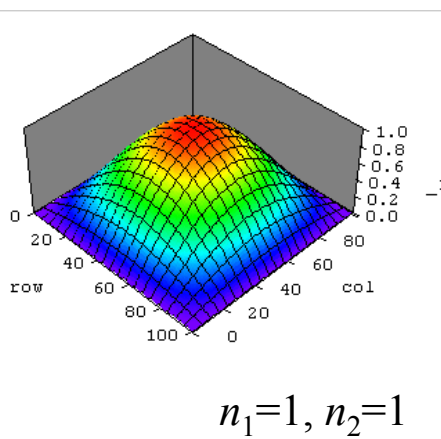
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 X}{dx^2} = E_x X, \quad -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 Y}{dy^2} = E_y Y, \quad E = E_x + E_y.$$

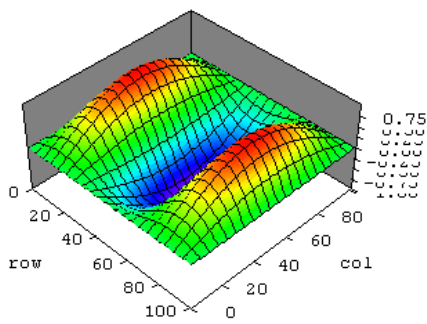


9.7

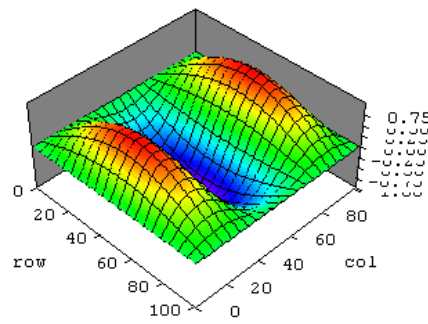
長方形の面に閉じ込められた粒子の波動関数を、等しい振幅の等高線図で描いたもの。

- (a) $n_1 = 1, n_2 = 1$, 最もエネルギーの低い状態(基底状態),
- (b) $n_1 = 1, n_2 = 2$, (節面1つ)
- (c) $n_1 = 2, n_2 = 1$, (節面1つ)
- (d) $n_1 = 2, n_2 = 2$. (節面2つ)

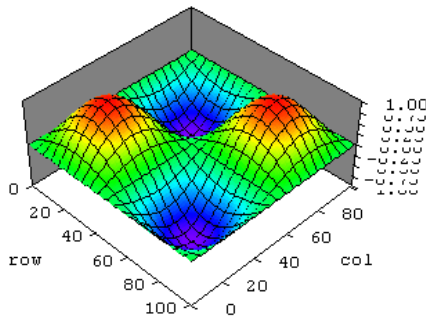




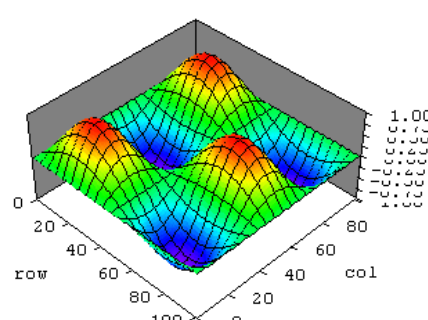
$$n_1=3, n_2=1$$



$$n_1=1, n_2=3$$



$$n_1=2, n_2=2$$



$$n_1=2, n_2=3$$

41

(b)縮退

295

箱の面が正方形のとき, $L_1=L_2=L$.

$$\Psi_{n_1 n_2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{n_1 \pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{n_2 \pi y}{L}\right),$$

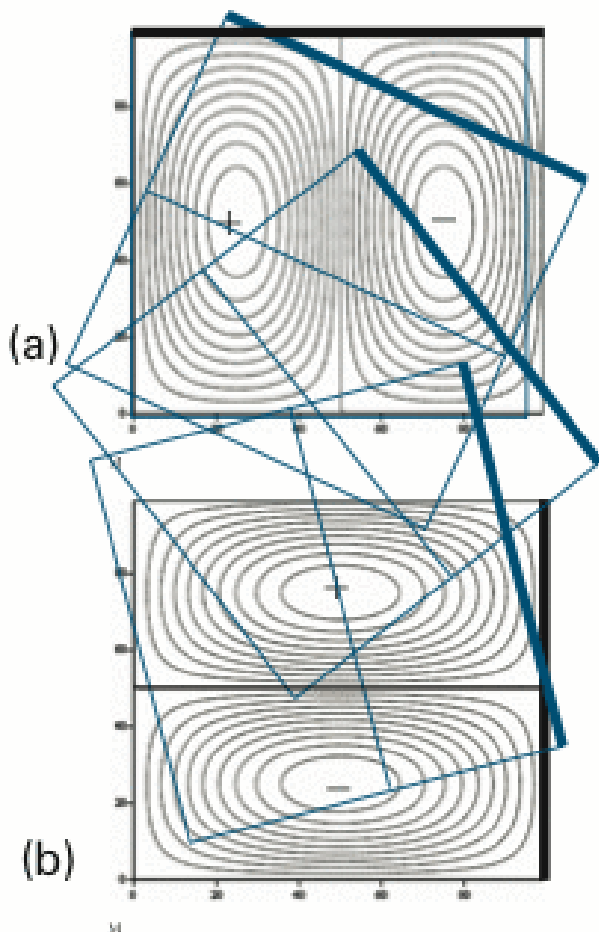
$$E_{n_1 n_2} = (n_1^2 + n_2^2) \frac{h^2}{8mL^2}.$$

$n_1=1, n_2=2$ と $n_1=2, n_2=1$ のとき, 異なる波動関数が同じエネルギーに対応している. この状態を縮退という.

$$\Psi_{1,2}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{2\pi y}{L}\right), \quad E_{1,2} = \frac{5h^2}{8mL^2}.$$

$$\Psi_{2,1}(x, y) = \frac{2}{L} \sin\left(\frac{2\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{\pi y}{L}\right), \quad E_{2,1} = \frac{5h^2}{8mL^2}.$$

42

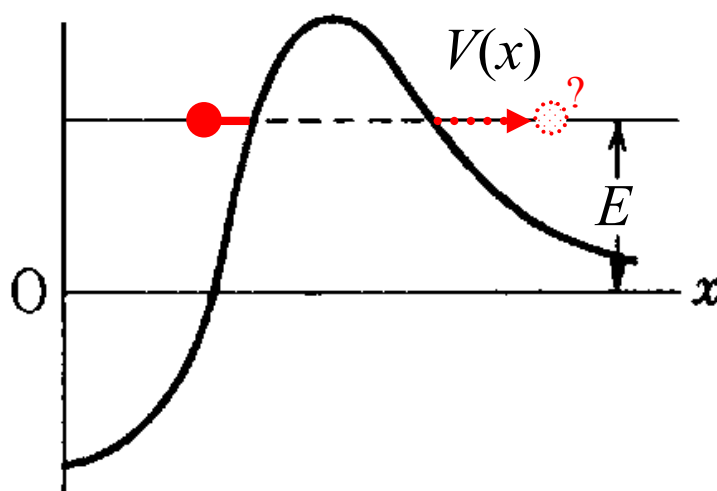


9.8 正方形の面に閉じ込められた粒子の波動関数。一方の波動関数を 90° 回転させると他方に変換される。これら2つの関数は、同じエネルギーに対応する。縮退と対称性の間には密接な関係がある。

本日のポイント(4)

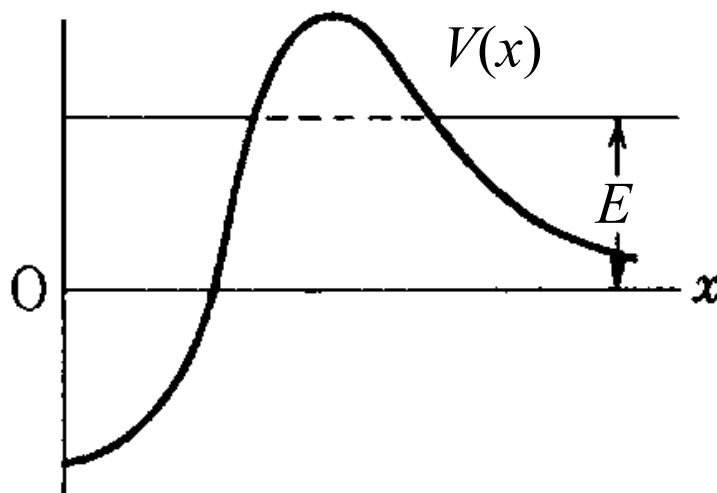
9.3 トンネル現象

量子力学的な系で、位置座標 x の関数として表わされたポテンシャル $V(x)$ があるとき、その最高値よりも小さい運動エネルギー E を持つ粒子が、ポテンシャルの山を突き抜けて内から外に、あるいは外から内に移る現象。
(理化学辞典)



9・3 トンネル現象

量子力学的な系で、位置座標 x の関数として表わされたポテンシャル $V(x)$ があるとき、その最高値よりも小さい運動エネルギー E を持つ粒子が、ポテンシャルの山を突き抜けて内から外に、あるいは外から内に移る現象。
(理化学辞典)



45

トンネル効果

古典物理学で考えられる粒子は自分のエネルギー E よりも高いポテンシャルエネルギーがある場合、それを乗り越えて運動することはできず、はね返されるだけである。したがって、ポテンシャルを位置の関数として $V(x)$ と書くと、古典粒子は

$$E - V(x) \geq 0$$

の領域のみを動き回る。この領域が閉じていれば粒子もこの領域に閉じ込められる。

それに対して量子力学的粒子は、ポテンシャルの山の高さが有限であれば、それが粒子のエネルギー E より高くても、そこでの波動関数は減衰はするがゼロにはならない。そのためにポテンシャルの高さに応じたある割合(確率)で粒子は外にしみ出してくる。

キーポイント量子力学 藤原毅夫 岩波書店 p72

46

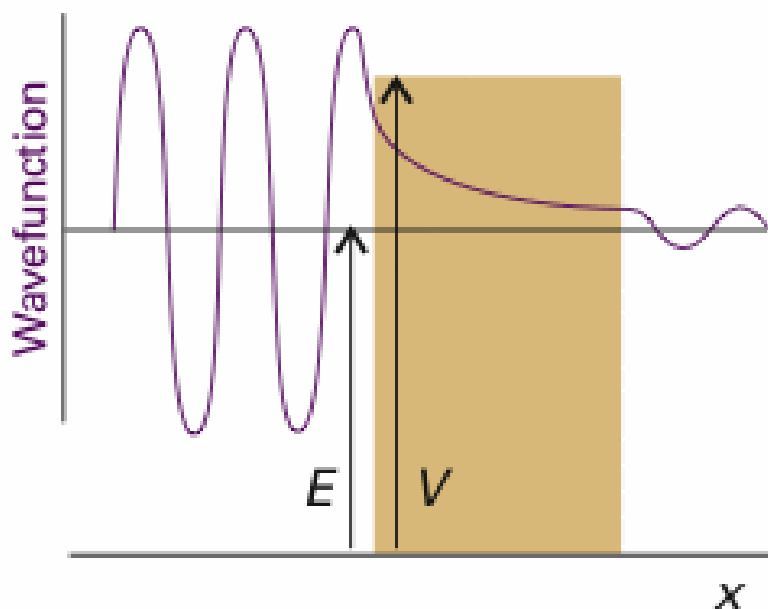
粒子論においては、入射粒子のエネルギー E がポテンシャル障壁の高さ U よりも小さいなら、そういう粒子は決して障壁を越えることができないから、必ず反射されてしまって障壁の向こう側に現れることは決してない。すなわちこのとき反射率 R は1であり、透過率 T は0である。また逆に E が U より大きいなら、粒子は必ず障壁を越えて障壁の他の側に進んでゆく。したがって、このとき反射率は0で透過率は1である。

ところが、波動論においては事情が異なる。入射エネルギーが E であって $E > U$ の場合の反射率は決して0にはならない。また、 $E < U$ の場合の透過率はやはり決して0ではない。しかし、このとき透過率の分母には双曲線関数が現れるので、障壁の高さが大きいと透過率は極めて小さくなる。

量子力学Ⅱ(第2版) 朝永振一郎 みすず書房 p105

47

296



9.9 障壁に左から入ってくる粒子は振動する波動関数を持つ。しかし、障壁の内部では $E < V$ であれば振動は存在しない。もし、障壁がそんなに厚くなければ、壁の反対側における振幅はゼロではなく、再び振動が始まる。

48

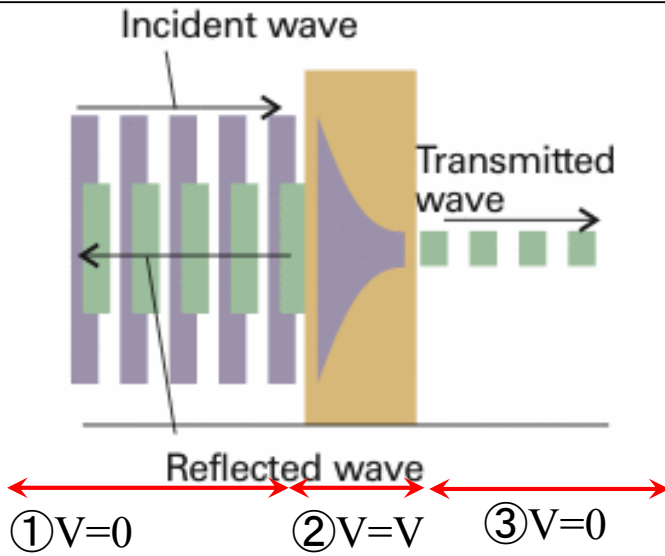


図9・10 粒子が左から障壁に入射する際の反射波、障壁の中を減衰しながら伝播する波、障壁を通り抜けた透過波。

領域① $\Psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ $k\hbar = \sqrt{2mE}$

領域② $\Psi_2 = Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x}$ $\kappa\hbar = \sqrt{2m(V - E)}$

領域③ $\Psi_3 = A'e^{ikx} + B'e^{-ikx}$ $k\hbar = \sqrt{2mE}$

波動関数は連続でなければならない。

したがって、

$$\psi_1(0) = \psi_2(0),$$

$$A + B = C + D$$

$$\psi_2(L) = \psi_3(L),$$

$$\begin{aligned} Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} &= A'e^{ikL} + B'e^{-ikL} \\ &= A'e^{ikL} \end{aligned}$$

B'の領域で右から左へ運動する粒子はない→B'=0

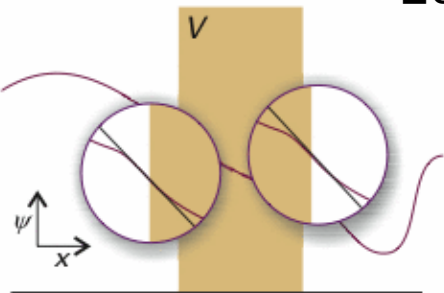


図12・11 波動関数とその勾配(導関数)は障壁の縁で連続でなければならない。

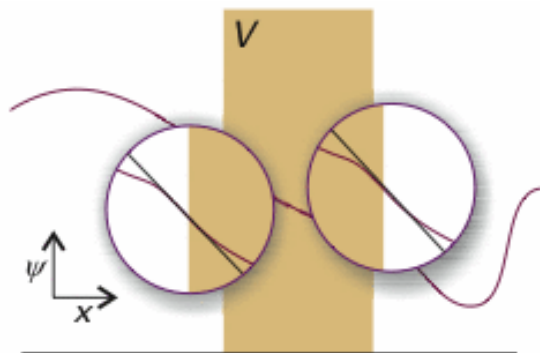


図9・11 波動関数とその勾配(導関数)は障壁の縁で連続でなければならない。

$$\psi'_1(0) = \psi'_2(0),$$

$$ikA - ikB = \kappa C - \kappa D$$

$$\psi'_2(0) = \psi'_3(0),$$

$$\begin{aligned} \kappa C e^{\kappa x} - \kappa D e^{-\kappa x} &= ikA' e^{ikL} - ikB' e^{-ikL} \\ &= ikA' e^{ikL} \end{aligned}$$

未知数は A, B, C, D, A' の5つ, 方程式は4つだが比は求まる。

51

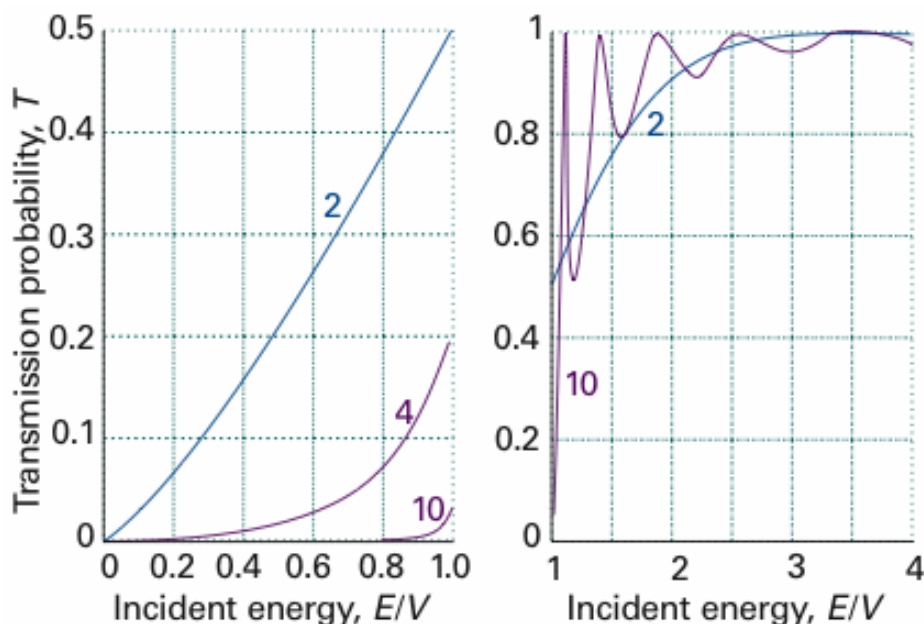


図9・2 障壁を透過する遷移確率. 横軸は入射粒子のエネルギーを障壁の高さの倍数で表わしてある. 各曲線は $L\sqrt{2mV}/\hbar$ の値でラベルしてある. 左側のグラフは $E < V$, 右側は $E > V$ である. $E < V$ では古典的には T は0になるはずであるが, $T > 0$ となっている. 一方, $E > V$ では, 古典的には T は1であるはずであるが, $T < 1$ となっている.

52

$$T = \left| \frac{A'}{A} \right|^2 \cong \frac{16E}{V} \left(1 - \frac{E}{V} \right) \exp \left\{ -\frac{2L\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar} \right\} \quad (27)$$

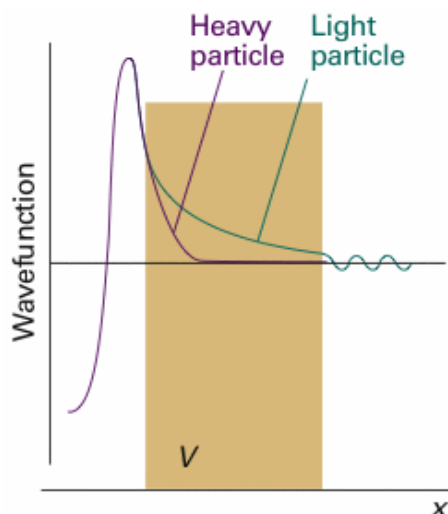


図9・13 障壁の内部では重い粒子の波動関数は速く減衰する。

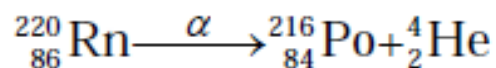
透過確率 T は障壁の厚さ L と $m^{1/2}$ に対して指数関数的に減衰する。

- (1) 障壁が薄いほど,
 - (2) 粒子の質量が小さいほど,
- 粒子はトンネルしやすい。

トンネル現象の例

(1) α 壊変

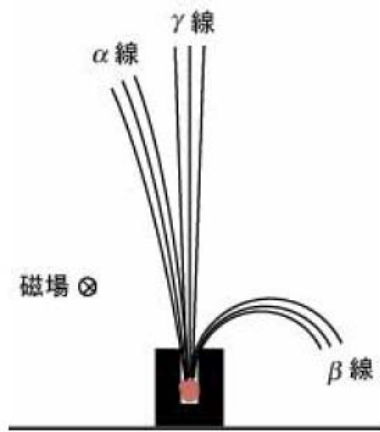
質量数 A が大きい核種の多くのは過剰の質量を α 粒子の形で放射しようとする傾向がある。



親核種	Z	N	A
娘核種	$Z - 2$	$N - 2$	$A - 4$
α 粒子	2	2	4

(前田史郎, 2001年度 暮らしの化学, 講義資料)

<http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda/seikatsu/isotope.pdf>



放射性壊変には、 α 壊変、 β 壊変、 γ 壊変の3種類があり、それぞれ α 線 (α 粒子)、 β 線 (電子線)、 γ 線 (波長の短い電磁波) を放出する。

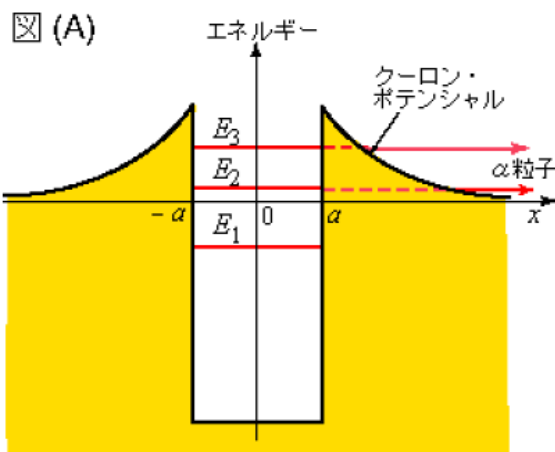
α 粒子は、ヘリウムの原子核であり、陽子2つと中性子2つとからなる重粒子である。

ガモフ (ロシア, アメリカ: 1904 - 68) は 元素の α 崩壊 がトンネル効果でうまく説明できることを 見出した (1928)。これが量子力学の成功の 有力な証拠の1つとなった。

[高田健次郎九大名誉教授 ミクロの世界 - その1 - (原子の世界の謎)]

http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha_decay.htm

55



α 粒子に働く力のポテンシャル
 - (負) のエネルギーの状態にある α 粒子は 原子核外に出られませんが、
 + (正) のエネルギーの状態にある α 粒子は トンネル効果により 少しずつ 原子核外に放射されます。

ガモフ (ロシア, アメリカ: 1904 - 68) は 元素の α 崩壊 がトンネル効果でうまく説明できることを 見出した (1928)。これが量子力学の成功の 有力な証拠の1つとなった。

[高田健次郎九大名誉教授 ミクロの世界 - その1 - (原子の世界の謎)]

http://www2.kutl.kyushu-u.ac.jp/seminar/MicroWorld2/2Part1/2P17/alpha_decay.htm

56

トンネル現象の例

(2)アンモニア分子, NH_3 , の反転運動

N原子は, H原子の作る三角形の両側に同じ確率で存在している. これは, N原子がH原子の作るポテンシャル障壁をトンネル効果により通り抜けるためである.

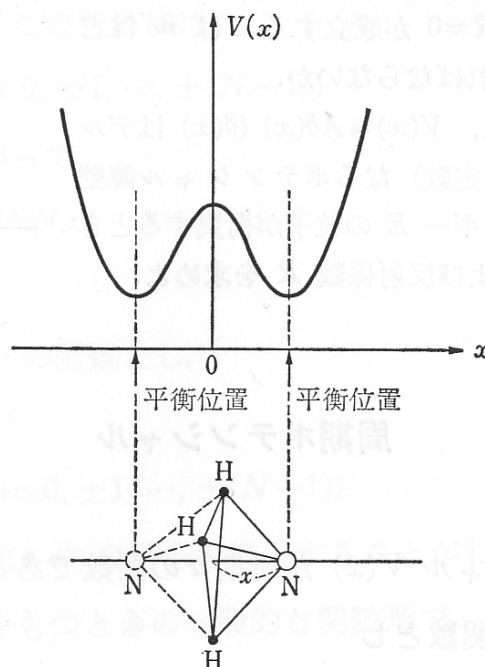
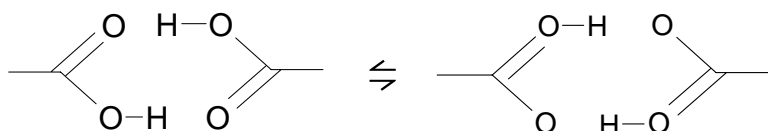


図 4.9 アンモニア分子におけるN原子の位置に関するポテンシャル

(3)水素結合系におけるプロトン移動



57

本日のチェックリスト

323

□1 自由な粒子の波動関数は $\Psi = Ae^{ikx} + Be^{-ikx}$ であって、
 $E = k^2\hbar^2/2m$ である。

□2 長さLの一次元の箱の中の粒子の波動関数とエネルギーは、それぞれ $\Psi_n(x) = \left(\frac{2}{L}\right)^{1/2} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$, $n=1,2,\dots$, $E_n = \frac{n^2\hbar^2}{8mL^2}$ である。ゼロ点エネルギー、つまり許される最低のエネルギーは $E_1 = \frac{\hbar^2}{8mL^2}$ である。

□3 対応原理とは、量子力学で大きな量子数に到達すると古典力学が現れてくるということである。

□7 トンネル現象とは古典的には禁じられた領域に侵入したり、通り抜けたりすることである。

58

5月18日, 学生番号, 氏名

(1) [根拠9・1] 箱の中の粒子のエネルギーの導出

ド・ブローイの関係式と波動関数の境界条件から, 箱の中の粒子のエネルギーを求めよ. (教科書288ページの例題9・1の説明をよく読んでください)

(2) 本日の授業についての意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください.